

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-047255

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/36
B01D 53/36
B01D 53/34
B01D 53/34
B01J 21/04
B01J 23/74
B01J 23/74
B01J 23/74

(21)Application number : 04-088073

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
SEKIYU SANGYO KASSEIKA
CENTER
SAKAI CHEM IND CO LTD
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1992

(72)Inventor : KINDAICHI YOSHIAKI
HAMADA HIDEAKI
ITO TATSUHIKO
SASAKI MOTOI
SUGANUMA FUJIO
YOSHINARI TOMOHIRO
TABATA MITSUNORI
TSUCHIDA HIROSHI
NAKATSUJI TADAO
SHIMIZU HIROMASU
YASUKAWA RITSU

(54) REMOVING METHOD OF NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove NO_x from the exhaust gas containing steam without reducing the activity of catalyst in use.

CONSTITUTION: Exhaust gas is allowed to contact with the ≥ 1 kinds catalyst selected among proton type zeolite, alumina and alumina carrying group IV transition metal in the presence of

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-47255

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	I 0 2 D	9042-4D		
	Z A B	9042-4D		
53/34	Z A B			
	I 2 9 B			
B 0 1 J 21/04	Z A B A	8017-4G		
審査請求 有 請求項の数 1(全 10 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-88073

(22)出願日 平成4年(1992)3月12日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区麻布台2丁目3番22号

(71)出願人 000174541

界化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁目1番23号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素酸化物の除去方法

(57)【要約】

【目的】NO_xを、使用する触媒の活性を低下することなく、水蒸気を含有する排ガス中から、効率的に除去することを目的とする。

【構成】過剰の酸素および水蒸気が存在する酸化雰囲気中、メタノール、エタノールのうちの少なくとも1つの存在下において、該排ガスを、プロトン型ゼオライト、アルミナ、第4周期遷移金属担持アルミナから選ばれる一種以上の触媒と、200～550℃にて、接触させる。この触媒は、水蒸気を含有する酸化雰囲気で、酸素とメタノールやエタノールとの反応よりも、NO_xとメタノールやエタノールとの反応を優先的に促進させて、排ガス中のNO_xを高効率で除去することができる。

(2)

特開平6-47255

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過剰の酸素および水蒸気が存在する酸化雰囲気中、メタノール、エタノールのうちの少なくとも1つの存在下において、プロトン型ゼオライト、アルミナ、第4周期遷移金属担持アルミナから選ばれる一種以上の触媒と、窒素酸化物を含む排ガスを、反応温度200～550℃にて接触させることを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、過剰の酸素および水蒸気が存在する全体として酸化条件下において、排ガスを、メタノール、エタノールのうちの少なくとも1つの存在下で、特定の触媒と接触させて、該排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種の排ガス中の窒素酸化物（以下、 NO_x ）は、健康に有害であり、かつ光化学スモッグや酸性雨の発生原因ともなり得るため、その効果的な除去手段の開発が望まれている。

【0003】 従来、この NO_x の除去方法として、触媒を用いて排ガス中の NO_x を低減する方法が既にいくつか実用化されている。例えば、（イ）ガソリン自動車における三元触媒法や、（ロ）ボイラー等の大型設備排気源からの排ガスについてアンモニアを用いる選択的接触還元法が挙げられる。また、その他の提案されている方法としては、（ハ）炭化水素を用いる排ガス中の NO_x 除去方法として、金属を担持した疎水性ゼオライトを触媒として炭化水素の存在下で NO_x を含むガスと接触させる方法（特開昭63-283727号公報等）がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記（イ）の方法は、自動車の燃焼排ガス中に含まれる炭化水素成分と一酸化炭素を触媒によって水と二酸化炭素とし、同時に NO_x を還元して窒素とするものであるが、 NO_x に含まれる酸素量と、炭化水素成分および一酸化炭素が酸化されるのに必要とする酸素量とが化学量論的に等しくなるように燃焼を調整する必要があり、ディーゼル機関のように過剰の酸素が存在する系では、原理的に適用は不可能である等の重大な問題がある。

【0005】 また、（ロ）の方法では、非常に有毒であり、かつ多くの場合高圧ガスとして取扱わねばならないアンモニアを用いるため、取扱が容易でなく、しかも設備が巨大化し、小型の排ガス発生源、特に移動性発生源に適用することは技術的に極めて困難である上、経済性もよくない。

【0006】 一方、（ハ）の方法は、ガソリン自動車を主な対象としており、ディーゼル機関の排ガス条件下では適用が困難であると共に、触媒の活性も不十分で経済

的にも不利である。

【0007】 また、本発明者らも、特願平3-33523号等で種々の方法を開示しているが、水蒸気が存在する場合、触媒の活性が低下するものがあった。

【0008】 本発明は、以上の従来技術に存在する各種の問題について検討した結果なされたものであって、酸化雰囲気において、ガソリン機関は勿論のこと、ディーゼル機関の排ガスをはじめ、種々の設備から発生する水蒸気を含有する排ガス中の NO_x を効率良く除去することができる窒素酸化物の除去方法を提案することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段および作用】 本発明者らは、上記目的を達成するために、研究を重ねた結果、特定の触媒および還元剤を用いることにより、水蒸気が存在する排ガスであっても、触媒活性の低下を引き起こすことなく、効率的に NO_x を除去することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】 すなわち、本発明の要旨は、過剰の酸素および水蒸気が存在する酸化雰囲気中、メタノール、エタノールのうちの少なくとも1つの存在下において、プロトン型ゼオライト、アルミナ、第4周期遷移金属担持アルミナから選ばれる一種以上の触媒と、窒素酸化物を含む排ガスを、反応温度200～550℃にて接触させることを特徴とする窒素酸化物の除去方法に存する。

【0011】 以下、本発明方法の詳細な作用と共に説明する。本発明方法において使用することができる触媒は、ZSM-5、モルデナイト、Y-ゼオライト等のプロトン型ゼオライト、アルミナ（酸化アルミニウム）および第4周期遷移金属を担持したアルミナから選ばれる一種以上である。

【0012】 これらの触媒のうち、プロトン型ゼオライトのケイパン比（ $\text{Si}:\text{O}_2$ 対 $\text{Al}:\text{O}_2$ の式量比）は、特に制限されるものではないが、熱や水蒸気に対する安定性等から比較的高いものが好ましく、より好ましくは約5～200、さらに好ましくは約10～100である。

【0013】 これらのゼオライトは、公知の方法で製造することができ、シリカ、シリカゾル、ケイ酸ナトリウム等のシリカ源、アルミナゲル、アルミナゾル、アルミン酸ナトリウム等のアルミナ源、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウム等のアルカリ源、水、そして必要に応じてアミン等の有機塩基を含む原料混合物を、水熱合成し、生成物を分離後、水洗、乾燥してイオン交換することにより、プロトン型ゼオライトとすることができる。例えば、上記の水熱合成にて調製したアルカリ金属型ゼオライトを、塩化アンモニウムあるいは硝酸アンモニウム水溶液等で処理してアンモニウム型ゼオライトとし、しかる後、約400～700℃の温度範囲で焼成してプロトン型ゼオライトとすることができる。プロトン型ゼ

(3)

特開平6-47255

3

オライトを用いることにより、より一層効率的にNOxを分解除去することが可能となる。

【0014】さらに、本発明においては、ゼオライト類似の酸性を有するアルミナも使用できる。アルミナの種類は、特にその結晶構造は制限されないが、これら触媒を用いる反応の性格上、比表面積はより大きい方が好ましく、従って使用される温度範囲内で耐熱的に許容できるかぎり、高表面積なγ型のアルミナが有効である。

【0015】また、反応温度、SV、水蒸気存在量等の使用条件によっては、アルミナ自体の酸化活性では反応速度的に不十分な状況も起こり得るため、これを補う意味で、第4周期遷移金属を担持することは有効である。

【0016】第4周期遷移金属としては、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等を挙げることができ、これらの金属は、アルミナ上に、金属酸化物または金属とアルミニウムの複合酸化物の形態をとる金属アルミネート（その構造の多くはスピネル型であり、第4周期遷移金属をMで表せば、一般式で、 MA_2O_4 として表現できる）で存在している。スピネル以外の構造を有する金属アルミネート、例えばペロブスカイト、デラフォサイト型等の構造を有するアルミニウムとの複合酸化物も、触媒として有効である。

【0017】これら第4周期遷移金属のアルミナへの担持方法は、通常用いられる含浸法、共沈法、沈殿法、浸漬法のいずれによってもよい。例えば、含浸法においては、アルミナとしては通常用いられている活性アルミナを用い、第4周期遷移金属の化合物を含む溶液を該アルミナに含浸させ、乾燥、空気焼成することにより、得ることができる。この第4周期遷移金属の化合物としては、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物等の各種の無機酸塩、あるいは酢酸塩、シュウ酸塩等の各種の有機酸塩が適当である。沈殿法においては、遷移金属とアルミニウムの混合溶液に塩基性の適当な沈殿剤の溶液を滴下して得られる沈殿を、洗浄、乾燥、空気焼成することにより、得ることができる。

【0018】このように、アルミナに第4周期遷移金属を含有させて使用する場合、金属酸化物または金属アルミネートの形で含まれる金属の担持量は、触媒全体量に対して、通常、約0.01～40wt%、好ましくは約0.05～30wt%である。約0.01wt%未満ではNOxの還元活性の向上について効果がなく、約40wt%を超えると還元剤として使用するメタノールやエタノールの酸化反応が優先される可能性があり、NOxの選択還元には有効に作用しなくなるからである。

【0019】また、空気焼成の温度は、用いる遷移金属の種類によって最適温度が変化するが、一般には、約400～900℃、好ましくは約500～800℃が適当である。空気焼成温度は、金属アルミネートを形成させるような場合、比較的高温度を必要とするが、高温で

4

と表面積が減少して触媒活性が低下する。

【0020】以上の触媒は、粉末状、顆粒状、ペレット状、ハニカム状、その他任意の形で使用することができ、その形状、構造は特に問わない。また、触媒を成型して使用する場合には、成型時に通常使用される粘結剤すなわちシリカゾル、ポリビニルアルコール等、あるいは滑剤すなわち亜鉛、ワックス、脂肪酸塩、カーボンワックス等を使用することができる。

【0021】本発明方法の処理対象となるNOx含有ガスとしては、ディーゼル自動車や定置式ディーゼル機関等のディーゼル機関排ガス、ガソリン自動車等のガソリン機関排ガスをはじめ、硝酸製造設備、各種の燃焼設備等の排ガスを挙げることができ、排ガス中に水蒸気が含まれているものをも対象とすることができる。

【0022】すなわち、排ガス中には、一般に、約2～15vol%程度の水蒸気が含まれており、従来の方法では排ガス中に水蒸気が存在すると、触媒の活性が低下してしまう。これに対し、本発明方法では、水蒸気が存在する排ガス中のNOxをも効果的に除去することができ、

【0023】これら排ガス中のNOxの除去は、上記触媒を用いて、該触媒に、水蒸気が存在する酸化雰囲気中、メタノールやエタノールの存在下において、反応温度200～550℃で、排ガスを接触させることにより行う。

【0024】ここで、酸化雰囲気とは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、水素および炭化水素と、本発明方法において添加されるメタノールやエタノールの還元性物質とを、完全に酸化して水と二酸化炭素に変換するのに必要な酸素量よりも過剰な酸素が含まれている雰囲気を用い、例えば、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの場合には空燃比が大きい状態（リーン領域）の雰囲気であり、通常、過剰酸素率は約20～200%程度である。この酸化雰囲気中において、上記の触媒は、排ガス中に水蒸気が存在していても、メタノールやエタノールと酸素との反応よりも、メタノールやエタノールとNOxとの反応を優先的に促進させて、NOxを還元分解除去する。

【0025】存在させるメタノール、エタノールの量は、特に制限されず、例えば要求されるNOx除去率が低い場合には、NOxの還元分解に必要な理論量より少なくてもよい場合もある。ただし、必要な理論量より過剰な方が還元反応がより進むので、一般的には過剰に添加するのが好ましい。通常は、メタノール、エタノールの量は、NOxの還元分解に必要な理論量の約20～200%過剰、好ましくは約30～1,500%過剰に存在させる。

【0026】ここで、必要なメタノール、エタノールの理論量とは、反応系内に酸素が存在するので、本発明方法においては、二酸化窒素(NO₂)を還元分解するの

(4)

特開平6-47255

5

に必要なメタノール、エタノール量と定義するものであり、例えば、メタノールを用いて1,000ppmの一酸化窒素(N₂O)を酸素存在下で還元分解する際のメタノールの理論量は約667ppmとなる。一般には、排ガス中のNO_x量にもよるが、存在させるメタノール、エタノールの量は、メタン換算で約50~10,000ppm程度である。

【0027】本発明方法において、上記の触媒によりNO_xを還元させる還元性物質としては、理論的には、可燃性の含酸素化合物であればいかなる物質でも、ある程度反応は進行するが、ここで使用する有効な触媒は、ゼオライトやアルミナ等の酸性を有する金属酸化物より構成される性格上、特にメタノールやエタノールが好適に用いられる。例えば、2-プロパノールや2-ブタノール等のように、上記の触媒上で脱水反応を起こしやすいアルコールを使用した場合には、容易に脱水されてオレフィンとなり、元のアルコール(2-プロパノールや2-ブタノール等)に比べてより難燃性となるため、高温でないと還元反応が進行しなかったり、また水蒸気によって大きく反応阻害を受けるなどの難点が生じてくる可

能性がある。

【0028】さらに、上記の還元性物質は、触媒層への供給の点からは固体または液体状のものが、また反応の点からは反応温度で気化するものであればよいが、取扱い上、常温で液体状のものがより好ましく、また安全性の点から、添加の際には水ないし灯油、軽油等の両者に対しても、ある程度相溶性を有するものがより好ましい。従って、メタノールやエタノールは、反応活性面ばかりでなく、操作安全面からも好適と言える。

【0029】水によるメタノールやエタノールの希釈は、使用条件によって異なり、特に限定されるものではないが、一般には、水溶液中のメタノールやエタノール濃度は約5~90%程度、好ましくは約60~80%程度である。

【0030】本発明におけるメタノール、エタノールは、1種のみを使用してもよいが、2種を混合してもよく、また爆発などの危険を避けるための安全面および取り扱い面から、水以外の他の希釈剤(例えば、灯油、軽油、重油等の炭化水素)と混合して使用してもよい。

【0031】反応は、上記の触媒を配置した反応器を用意して、水蒸気が存在する酸化雰囲気中で、メタノールやエタノールを存在させて、NO_x含有排ガスを通過させることにより行う。このときの反応温度は、排ガス中のNO_xの除去率にもよるが、約200~550℃、好ましくは約250~450℃、特に好ましくは約300~400℃である。本発明では、還元剤としてプロパン等の炭化水素を用いた場合と比較し、より低温で高いNO_x除去率を達成することができることを特徴とする。

【0032】反応圧力は、特に制限されず、加圧下でも減圧下でも反応は進むが、通常の排気圧で排ガスを触媒

6

層へ導入して反応を進行させるのが便利である。空間速度は、触媒の種類、他の反応条件、必要なNO_x除去率等で決まり、特に制限はないが、概して約500~100,000Hr⁻¹、好ましくは約1,000~70,000Hr⁻¹の範囲である。なお、本発明方法において、内燃機関からの排ガスを処理する場合は、上記触媒は、排気マニホールドの下流に配置するのが好ましい。

【0033】また、本発明方法で排ガスを処理した場合、処理条件によっては、未燃焼の炭化水素類や一酸化炭素のような公害の原因となる不完全燃焼生成物が処理ガス中に排出される場合がある。このような場合の対策として、上記の触媒(以下、「還元触媒」と称する)で処理したガスを酸化触媒に接触させる方法を採用することができる。

【0034】本発明方法で使用することができる酸化触媒としては、一般に、上記の不完全燃焼生成物を完全燃焼させる物であればどのような物でもよいが、活性アルミナ、シリカ、ジルコニア等の多孔質担体に、白金、パラジウム、ルテニウム等の貴金属、ランタン、セリウム、銅、鉄、モリブデン等の卑金属酸化物、三酸化コバルトランタン、三酸化鉄ランタン、三酸化コバルトストロンチウム等のペロブスカイト型結晶構造物などの触媒成分を、単独または2種以上を組合わせて担持させたものが挙げられる。これらの触媒成分の担持量は、貴金属では担体に対して約0.01~2wt%程度であり、卑金属酸化物等では約5~70wt%程度である。勿論、特に卑金属酸化物等では、担体に担持しないで使用することもできる。

【0035】酸化触媒の形状、成型等の目的で添加する添加物については、還元触媒の場合のそれと同様であり、種々のものを使用することができる。

【0036】上記の還元触媒と酸化触媒の使用比率や、酸化触媒に担持させる触媒成分等は、要求性能に応じて適宜選択可能であり、特に酸化除去する物質が一酸化炭素のような炭化水素の中間酸化物である場合には、還元触媒と酸化触媒とを混合して使用することも可能であるが、一般には、還元触媒を排気上流側に、酸化触媒を排気下流側に配置する。

【0037】本発明方法において、これらの触媒を用いて排ガスを浄化する具体例としては、還元触媒を配置した反応器を排ガス導入部(前段)に、酸化触媒を配置した反応器を排ガス排出部(後段)に配置する方法や、1つの反応器に夫々の触媒を要求性能に応じた比率で配置する方法等がある。

【0038】還元触媒(A)と酸化触媒(B)の比率は、一般には(A)/(B)で表して約0.5~9.5/9.5~0.5の範囲で用いられる。

【0039】酸化触媒の使用温度については、還元触媒の使用温度と同じでなくてもよいが、一般には、前述の還元触媒の使用温度の範囲内で使用できるものを選択す

(5)

特開平6-47255

7

ることが加熱・冷却設備を特に必要とせず好ましい。

【0040】

【実施例】次に、本発明方法の実施例を挙げるが、本発明方法は、これらの実施例によって制限されるものではない。

実施例1【モデルガスによる還元活性評価】

（H-2SM-5の調製）水1200gにケイ酸ナトリウム957gを溶解させた水溶液中に、水1600gに硫酸アルミニウム41gと濃硫酸80gと塩化ナトリウム360gとを溶解させた水溶液を、30分で徐々に攪拌しながら加え混合した。さらに、臭化テトラプロピルアンモニウム120gを加え、pH10に調整した。この混合液をオートクレーブに仕込み、165℃で16時間攪拌したところ、結晶化した。生成物を分離後、水洗乾燥して基剤となる $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=62.7$ のペンタシル型であるZSM-5ゼオライトを得た。

【0041】（プロトン型ペンタシル型ゼオライトの調製）硝酸アンモニウム1mol/lの溶液500mlに、上記のペンタシル型ゼオライト20gを投入し、一昼夜攪拌しながら還流後、遠心分離した。これを、純水で5回洗浄し、110℃で3時間空気乾燥してプロトン型ZSM-5を調製した。

【0042】（ NO_x の除去反応）このようにして調製したゼオライト触媒を0.1gとり、常圧流通式反応装置に充填し、1000ppmの一酸化窒素（以下、NOという）と10%の酸素を含むヘリウムガスを毎分60mlの流速で流した系内に、水100ml中にメタノール2.88g（3.5vol%）（エタノールの場合は2.03g（2.5vol%））を含む水溶液を、マイクロフィーダーポンプを使用して、毎分5mlの速度で投入して反応を行った。従って、系内の全ガス流速は約66ml/min、水およびメタノールの濃度はそれぞれ約8.5vol%、約1370ppm（エタノールの場合は約670ppm）の条件下で反応評価し、還元率を調べた。空間速度（SV）は約20000 Hr^{-1} 、反応温度は250～500℃の範囲で評価した。反応ガスの分析は、 NO_x 分析計およびガスクロマトグラフを用いて行った。NOの還元分解率は、生成した窒素の収率から求め、その結果を実施例1として表1に示した。

【0043】実施例2

（プロトン型安定化Y型ゼオライトの調製）ゼオライトとして市販のプロトン型安定化Y型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=49.7$ ）を1.0g使用した以外は、実施例1と同様にしてメタノールを用い、SV=2000 Hr^{-1} の条件下で、NOの分解率を調べた。その結果は、実施例2として表1に示した。

【0044】実施例3

（アルミナ触媒の調製）触媒としてペレット状アルミナ（ $3\times3\text{mm}\phi$ 、表面積244 mm^2/g ）を粉砕して12～50メッシュに揃えた粗粒状アルミナ1.0gを

8

使用し、メタノールとエタノールをそれぞれ用いて、実施例1と同様にし、SV=2000 Hr^{-1} の条件下でNOの還元率を調べた。また、参考のために、メタノールを使用し、水蒸気のない系についても評価した。これらの結果は、実施例3として表1に示した。

【0045】実施例4

（Co/アルミナ触媒の調製）市販の酢酸コバルトの0.42mol/lの溶液を4ml調製し、これに実施例3で用いたと同様な粗粒状アルミナを5g投入し、室温で3時間静置してコバルトを含浸担持させ、100℃で一昼夜乾燥後、空気気流中、600℃で3時間焼成した。さらに、これをマッフル炉中で、800℃で3時間焼成して触媒を調製した。コバルト金属は、2wt%担持されていた。この触媒1.0gを用いて、実施例1と同様にし、SV=2000 Hr^{-1} の条件下でNOの還元率を調べた。その結果は、実施例4として表1に示した。

【0046】実施例5

（Ni/アルミナ触媒の調製）市販の硝酸ニッケルの0.43mol/lの溶液を4ml調製し、これに実施例3で用いたと同様なアルミナペレットを5g投入し、室温で3時間静置してニッケルを含浸担持させ、100℃で一昼夜乾燥後、空気気流中、630℃で3時間焼成して触媒を調製した。ニッケル金属は、2wt%担持されていた。この触媒1.0gを用い、還元剤としてメタノールを用いて、実施例1と同様にし、SV=2000 Hr^{-1} の条件下でNOの還元率を調べた。その結果は、実施例5として表1に示した。

【0047】実施例6

（プロトン型モルデナイトの調製）硝酸アンモニウム1mol/lの溶液500mlに、市販のナトリウム型モルデナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20.1$ ）20gを投入し、一昼夜攪拌しながら、還流後、遠心分離した。これを、純水で5回洗浄し、110℃で終夜乾燥後、500℃で3時間空気乾燥して、プロトン型モルデナイトを調製した。

【0048】（アルミナ/プロトン型モルデナイト触媒の調製）上記で得たプロトン型モルデナイト5gと、実施例4で用いたと同様なアルミナペレットを粉砕した粉末5gとを均一に混合して、触媒を調製した。

【0049】（NO除去反応）この触媒0.1gを用い、還元剤としてメタノールを用いて、実施例1と同様にし、SV=20000 Hr^{-1} の条件下で、NOの還元率を調べた。その結果は、実施例6として表1に示した。

【0050】比較例1

（銅担持ゼオライトの調製）市販の酢酸銅の0.05mol/lの溶液を調製し、これを実施例1と同様にし、調製した基剤ZSM-5を投入し、室温で一昼夜攪拌しながら、還流後、遠心分離した。この操作を3回繰り返

(5)

特開平6-47255

9

10

し、最後に純水で5回洗浄し、110℃で終夜乾燥して銅担持ゼオライトを調製した。銅金属は、3.2wt%担持されていた。

【0051】(NO_xの除去反応)このようにして調製した銅担持ゼオライトを0.1g用い、実施例1と同様*

*に還元剤にメタノールを用いて、SV=20000hr⁻¹の条件下でNOの還元率を調べた。その結果は、比較例1として表1に示した。

【0052】

【表1】

実施例	触媒	反応温度 (°C)	NOの窒素への還元率 (%)	
			還元剤	
			メタノール	エタノール
1	H-ZSM-5	250	5	16
		300	24	15
		400	56	17
		500	7	10
2	Y-ゼオライト	250	11	
		300	30	
		400	24	
		500	9	
3	アルミナ	250	47 (48)	29
		300	78 (80)	54
		400	58 (59)	19
		500	18 (19)	36
4	Co-アルミナ	250	36	35
		300	45	57
		400	23	30
		500	6	24
5	Ni-アルミナ	250	32	
		300	43	
		400	26	
		500	5	
6	アルミナ/ モルデナイト (50/50)	250	4	
		300	19	
		400	49	
		500	14	
比較例 1	Cu-ZSM-5	250	1	
		300	1	
		400	1	
		500	1	

【0053】なお、表1は、水が8.5vol%存在下の結果を示し、表1中の実施例3のカッコ内の数値は、水蒸気の存在しない系の結果を示す。表1から明らかなように、還元剤としてメタノール、エタノールを使用することによって、水蒸気存在下においても、触媒の還元活性は低下することなく、かつ低温域で高活性を示すことが分かる。また、プロトン型ゼオライトに銅を担持し

た比較例では、各実施例に比べて、NO還元率が大きく劣り、本発明方法で採用する金属を含有しないプロトン型ゼオライトの有効性が分かる。

【0054】比較例2～4

また還元剤としてプロパン(340ppm)を用いた以外は、実施例1と同様にして、各触媒についてNO還元反応における水蒸気の影響を調べた。水蒸気の量は、マ

(7)

特開平6-47255

11

12

イクロフィーダーポンプを使用して、触媒層上で1.6 vol%と8.5 vol%の濃度となるように、それぞれ調整して投入した。その結果を、比較例2～4として*

*表2に示した。

【0055】

【表2】

比較例	触媒	反応温度 (°C)	NOの窒素への還元率 (%)			
			還元剤			プロパノール 水 (vol%) 8.5
			C ₃ H ₈			
			水 (vol%)			
			0	1.6	8	
2	H-ZSM -5	300	8	2	1	
		400	23	7	3	
		500	21	10	5	
3	アルミナ	300	2	1	1	13
		400	21	12	5	18
		500	55	60	48	37
4	Co- アルミナ	300	5	1	1	
		400	48	15	7	
		500	27	28	26	

【0056】表2から明らかなように、プロパンのような炭化水素を還元剤として用いた場合、水蒸気のない系では、触媒上で有効にNO還元反応が進行するが、水蒸気が1.6 vol%の少量でも存在すると、反応は阻害され、いずれの触媒も水蒸気の量が多くなるほど還元率は低下することが分かる。アルミナ、Co/アルミナ、Ni/アルミナの各触媒は、500℃以上の高温域では還元率はそれほど低下しないが、400℃程度の実ガス排気温度での還元率低下は著しい。

【0057】また、アルミナ触媒については、還元剤として2-プロパノール（約510 ppm）を用いて実施例1と同様にしてNO還元率を調べたが、メタノールやエタノールで見られたような、400℃以下の低温域での触媒活性の向上効果はあまり見られない。これについては、反応生成ガス中にプロピレンの生成が見られたことから、2-プロパノールの脱水反応が起き、水蒸気の阻害を受けて活性向上を示さないものと推察される。

【0058】実施例7～9〔実ガスによる還元活性評価〕

（触媒の調製）実施例3で使ったと同様の3mmφのペレット状アルミナを、630℃で3時間空気で焼成して、実ガス評価用アルミナ供試触媒とした。また、このペレット状アルミナに、実施例4と同様にして、コバルト金属を2%担持して、実ガス評価用Co/アルミナ供試触媒とした。コバルト金属については、XMA（X線

マイクロアナライザー）分析して、内部まで均一に担持されていることを確認して使用した。

【0059】（NOxの除去反応）上記のようにして調製した触媒120mlを常圧流通式反応装置（内径2インチ）に充填して、ディーゼル機関より発生する排ガスに所定量の還元剤を混合したものを、400℃に保った触媒層に、毎分20リットルの流速で送入して、反応を行った。実施例7では、アルミナ触媒を用いて、上記排ガス（組成：NO：505 ppm、水：6.0 vol%）に、還元剤としてメタノールを触媒層の入口に毎分40μl添加して、200時間の活性寿命試験を実施した。排ガスおよび反応ガス中のNOxを、化学発光式NOx分析計で分析して、NOx除去率を算出した。その結果を、実施例7として表3に示した。

【0060】また、実施例8では、アルミナとCo/アルミナの両触媒を用い、上記の排ガスを使用して、実施例7と同様な方法で100時間経過させ、触媒の活性がほぼ安定化した時点で、メタノールの添加量を20～120μl（500～3000 ppm）の範囲で変化させて、還元率に及ぼすメタノール添加量の影響を調べた。その結果を、実施例8として表4に示した。

【0061】さらに、実施例9では、アルミナ触媒について、実施例8と同様にして100時間経過させた後、エンジン条件を変更して、NO濃度1710 ppmの排ガスとし、高NO濃度条件下における還元活性に及ぼす

(8)

特開平6-47255

13

14

還元剤の効果をプロピレンとメタノールをそれぞれ用いて、300～650℃の温度範囲で調べた。その結果を、実施例9として表5に示した。

* ガスの組成を表6に示した。

【0063】

【表3】

【0062】なお、ディーゼル機関の運転条件および排*

アルミナ触媒の活性経時変化

触媒	NO _x 除去率 (%)									
	反応時間 (Hr)									
	4	8	16	24	50	75	100	150	200	
アルミナ	87	86	84	84	83	83	82	81	81	

反応条件：温度=400℃,

メタノール (以下、"MeOH" と記すこともある)
=3000ppm,

触媒 ∇ 0.1% (重量) =120ml (78g),SV \approx 10000Hr⁻¹

エンジン条件：A (表6参照)

【0064】

※ ※ 【表4】

MeOH添加量とNO還元活性

触媒	NO _x 除去率 (%)			
	MeOH添加量 (ppm)			
	500	1000	2000	3000
アルミナ	27	54	65	81
Co/アルミナ	17	33	50	75

反応条件：温度=400℃,

触媒 ∇ 0.1% (重量) =120ml (78g),SV \approx 10000Hr⁻¹

エンジン条件：A (表6参照)

【0065】

【表5】

(9)

特開平6-47255

15

16

アルミナ触媒における還元剤と還元活性

還元剤	NO _x 除去率 (%)				
	温度 (°C)				
	300	400	500	600	650
C ₃ H ₆		12	30	42	54
MeOH	11	60	63		

反応条件：C₃H₆またはMeOH=2000ppm,

触媒vol% (重量) = 120ml (78g),

SV=10000Hr⁻¹

エンジン条件：B (表6参照)

【0066】

* * 【表6】

実ガス評価条件

	A	B
運転条件		
回転数 (rpm)	1300	1600
負荷 (kg・m)	8.9	15.0
排ガス組成		
CO ₂ (%)	4.4	5.2
CO (ppm)	350	300
O ₂ (%)	15.0	13.9
THC (ppm)	175	250
SO ₂ (ppm)	89	105
SO _x (ppm)	91	110
NO _x (ppm)	505	1710
水 (%)	6.0	6.5

エンジン：いすず4JB1 (直噴4気筒、総排気量2771cc,
88ps/3600rpm)

燃料：軽油 (イオウ分：0.47%)

【0067】表3の寿命試験から明らかなように、水蒸気やSO_xの共存する実ガス雰囲気下においても、反応開始直後、還元率は若干低下する傾向が見られるが、24時間経過後すぐ安定化し、それ以降ほとんど低下することなしに推移することが分かる。また、表4から明かなように、両触媒とも、還元率はメタノールの添加量

の増加とともに向上し、添加量変化に対しては、第4周期遷移金属を担持したCo/アルミナ触媒がより有効に作用することが分かる。さらに、表5から明かなように、メタノールを還元剤とした場合に、低温還元活性が大幅に改善されることが分かる。なお、エタノールを還元剤とする場合も、表3、表4と同様の結果を得られる

(10)

特開平6-47255

17

18

ことが容易に推測できる。

【0068】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明方法によれば、水蒸気および酸素が過剰に存在する酸化雰囲気において、効率的に排ガス中のNOxを除去することができる。これは、本発明方法におけるプロトン型ゼオライト*

*等の触媒が、メタノール、エタノールの存在下で、NOxとメタノールまたはエタノールとの反応を優先的に促進させるからである。このように、本発明方法は、ディーゼル機関排ガスをはじめ種々の設備からの水蒸気を含む排ガス中から効率よくNOxを除去することができ、工業的価値が極めて高いものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 23/74	ZAB A	8017-4G		
	311 A	8017-4G		
	321 A	8017-4G		
(71)出願人 000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号			(72)発明者 菅沼 藤夫 埼玉県北葛飾郡庄和町新宿新田228-16	
(74)上記3名の代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外 1名)			(72)発明者 吉成 知博 埼玉県浦和市元町3-32-25-201	
(72)発明者 金田一 嘉昭 茨城県つくば市京1丁目1番地 工業技術 院化学技術研究所内			(72)発明者 田畑 光紀 埼玉県幸手市榎現堂1134-2	
(72)発明者 浜田 秀昭 茨城県つくば市京1丁目1番地 工業技術 院化学技術研究所内			(72)発明者 土田 裕志 神奈川県川崎市川崎区京町2-24-6- 408	
(72)発明者 伊藤 建彦 茨城県つくば市京1丁目1番地 工業技術 院化学技術研究所内			(72)発明者 仲辻 忠夫 大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業 株式会社中央研究所内	
(72)発明者 佐々木 基 茨城県つくば市京1丁目1番地 工業技術 院化学技術研究所内			(72)発明者 清水 宏益 大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業 株式会社中央研究所内	
			(72)発明者 安川 律 大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業 株式会社中央研究所内	